

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :  
Shun OGAWA et al. :  
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**  
Filed October 6, 2003 : Attorney Docket No. 2003\_1416A  
POLYAMIDE AND RESIN COMPOSITION

---

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450


Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-295236, filed October 8, 2002, and Japanese Patent Application No. 2003-311644, filed September 3, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Shun OGAWA et al.

By   
Matthew Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/da  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
October 6, 2003

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 0 月    8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 9 5 2 3 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 9 5 2 3 6 ]

出      願      人            三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 1 5 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫

出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 6 6 3 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-314

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/18

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

    【氏名】 林 武夫

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

    【氏名】 芳仲 聰

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

    【氏名】 小川 俊

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100117891

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 永井 隆

    【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 025737

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

・      ・      【物件名】              要約書    1  
                                 【包括委任状番号】    0102335  
                                 【プルーフの要否】      要

・

・

・

・

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミド

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを50モル%以上含むジアミン成分とアゼライン酸を50モル%以上含むジカルボン酸成分を重縮合して得られるポリアミドであって、下記の(1)ないし(4)の性状を有するポリアミド。

(1) 延伸フィルムを200MV/mの電界で分極処理を行った際の残留分極が30mC/m<sup>2</sup>以上である。

(2) 25℃における1g/dl濃度の96%濃硫酸溶液の相対粘度が1.3～5.0である。

(3) 示差走査熱量計で測定されるガラス転移温度が80℃以下、かつ降温時結晶化発熱ピークの熱量が5J/g以下である。

(4) メタノールに可溶である。

【請求項2】 2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分とアゼライン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分を重縮合して得られるポリアミドである請求項1記載のポリアミド。

【請求項3】 共重合成分として1, 5-ペンタンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、メタキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、グルタル酸、スベリン酸、ウンデカン二酸、イソフタル酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、11-アミノウンデカン酸から選ばれる1種以上を含む請求項1乃至2記載のポリアミド。

【請求項4】 2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを90モル%以上含むジアミン成分とアゼライン酸を90モル%以上含むジカルボン酸成分を重縮合して得られるポリアミドである請求項1乃至2記載のポリアミド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアミドに関し、更に詳しくは、強誘電性を有し、汎用溶剤に可

溶性の新規なポリアミドに関する。

#### 【 0 0 0 2 】

##### 【従来の技術】

強誘電性ポリマーはその圧電性、焦電性により各種センサー、超音波探触子、アクチュエーターなどに用いられている。例えばポリフッ化ビニリデン系ポリマーがその圧電性が大きいことから広く用いられている。しかしながら、ポリフッ化ビニリデン系ポリマーは高価であり、また、特定の結晶形が強誘電性を発現することから、強誘電性を発現する成形品を製造するには制約があった。

#### 【 0 0 0 3 】

強誘電性ポリマーとしてポリフッ化ビニリデン系ポリマーの他には、例えば、ポリアミドのなかに強誘電性を持つものがあることが知られている。ポリアミド系の強誘電性ポリマーはポリフッ化ビニリデン系ポリマーに比べて安価であり、より強い強誘電性をもつポリアミドフィルムへの要求があった。ポリアミド系の強誘電性ポリマーとして奇数ナイロンであるナイロン 7、ナイロン 1 1（例えば非特許文献 1 及び非特許文献 2 参照）、ポリヘプタメチレンヘキサフルオログルタミド、ポリペンタメチレンヘキサフルオログルタミド（例えば非特許文献 3 参照）などが知られている。これらの強誘電性は結晶領域に関係づけられている。このようなポリアミド系の強誘電性ポリマーの中で、ナイロン 1 1 が比較的安価であるが、強誘電性の発現が不安定であるという問題があった。

#### 【 0 0 0 4 】

また、メタキシリレンアジパミド、ヘキサメチレンテレフタラミド／イソフタラミド共重合体、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサジアジパミドといった芳香族環や脂肪族環を持つポリアミドが強誘電性が大きく、かつ、安定に発現し得ることが報告されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

#### 【 0 0 0 5 】

また、強誘電性ポリマーの用途として、特にセンサー、強誘電体メモリ等のエレクトロニクス分野では薄膜化が求められており、溶液から製膜することが必要となっている。しかしながら、これらのポリアミドは、有機溶剤への溶解性が低く、例えば、フェノール、トリクロロ酢酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフ

ルオロ-2-プロパノール等の特殊な極性溶剤にしか溶解しない。このため、溶液より製膜する場合には、腐食性のある高沸点溶媒や極めて高価な溶媒を使用しなければならないという問題があった。

#### 【0006】

また、アルコール可溶性ポリアミドとしては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、セバシン酸などをモノマーとして使用した多元共重合体が製造されているが、いずれも大きな強誘電性をもたない。

#### 【0007】

一方、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン及びアゼライン酸を原料の一部に使用したポリアミドは、既に関示されている（例えば特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6参照）が、いずれも2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン及びアゼライン酸とともに主成分として用いたものは開示されておらず、また、強誘電性に関する記載は一切されていない。実際的には上記公報で開示されているポリアミドは、実用上有効な強誘電性および溶剤可溶性が得られるものではない。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開平8-302036号公報

##### 【特許文献2】

特開昭52-155698号公報

##### 【特許文献3】

特開平2-70724号公報

##### 【特許文献4】

特開平5-320416号公報

##### 【特許文献5】

特開平11-200253号公報

##### 【特許文献6】

米国特許第5, 321, 120号明細書

## 【非特許文献 1】

L e e ら, Ferroelectric Polarization Switching in Nylon-11, J.Polymer.Sci., Polym. Phys., 29 巻, 273 頁-277 頁 (1991 年)

## 【非特許文献 2】

L e e ら, Effect of Annealing on the Ferroelectric Behavior of Nylon-11 and Nylon-7, J.Polymer.Sci., Polym. Phys., 29 巻, 279 頁-286 頁 (1991 年)

## 【非特許文献 3】

大谷ら, 奇数ポリアミドおよび奇数ポリ尿素の強誘電性、高分子学会予稿集, 41 巻, 4559 頁 (1992 年)

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の従来技術の問題点に鑑み、大きな強誘電性を有し、かつ汎用溶剤への可溶性に優れたポリアミドを提供することにある。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上述の目的を達成するために鋭意検討し、ポリアミドを特定の構造とし、かつ特定範囲の残留分極、溶液粘度、ガラス転移温度、降温時結晶化発熱ピークの熱量、溶解性とすることで上記の問題を解決し得ること見出し、本発明に到達した。

## 【0011】

すなわち、本発明は、2-メチルー1,5-ペンタンジアミンを50モル%以上含むジアミン成分とアゼライン酸を50モル%以上含むジカルボン酸成分を重縮合して得られるポリアミドであって、下記の(1)ないし(4)の性状を有するポリアミドに関する発明である。

(1) 延伸フィルムを200MV/mの電界で分極処理を行った際の残留分極が30mC/m<sup>2</sup>以上である。

(2) 25℃における1g/dl濃度の96%濃硫酸溶液の相対粘度が1.3～5.0である。



(3) 示差走査熱量計で測定されるガラス転移温度が80℃以下、かつ降温時結晶化発熱ピークの熱量が5 J/g以下である。

(4) メタノールに可溶である。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の強誘電性ポリアミドは、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを主なジアミン成分とし、アゼライン酸を主なジカルボン酸成分とするポリアミドである。2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン成分を50モル%以上かつアゼライン酸成分を50モル%以上含むことが必要であり、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン成分を70モル%以上かつアゼライン酸成分を70モル%以上含むことが好ましい。いずれかの成分が50モル%未満では、強誘電性が小さくなり十分な性能が得られないか、あるいは汎用溶剤に対する溶解性が劣る。

#### 【0013】

全ジアミン成分の50モル%を越えない範囲で2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン以外のジアミン成分を用いても良い。本発明に供せられる2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン以外のジアミンの例として、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、イソホロンジアミン、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)メタン等が挙げられる。

#### 【0014】

全ジカルボン酸成分の50モル%を越えない範囲でアゼライン酸以外に、他の

ジカルボン酸を用いても良い。本発明に供せられるアゼライン酸以外のジカルボン酸の例として、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、テトラレンジカルボン酸、デカレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペントシクロドデカンジカルボン酸、イソホロンジカルボン酸、重合脂肪酸等が挙げられる。

#### 【0015】

また、繰り返し単位の50モル%を越えない範囲でアミノカルボン酸等のアミド結合生成性化合物を用いても良い。本発明に供せられるアミノカルボン酸等のアミド結合生成性化合物の例として、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタム、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。

#### 【0016】

以上のような共重合成分の中では1,5-ペンタンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、メタキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、グルタル酸、スベリン酸、ウンデカン二酸、イソフタル酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、11-アミノウンデカン酸が特に好ましく、これらより選ばれる1種以上を含む共重合体である場合により大きな強誘電性を示す。また、共重合成分がジカルボン酸成分およびジアミン成分でそれぞれ10モル%未満、即ちジアミン成分中の2-メチル-1,5-ペンタンジアミン及びジカルボン酸成分中のアゼライン酸がそれぞれ90モル%以上である場合にもより大きな強誘電性を示す。

#### 【0017】

本発明のポリアミドについての各種性状の測定方法は、以下の通りである。

##### (1) 残留分極

ポリアミドを既知の方法により溶融成形し、厚さ約50～300 $\mu$ mのフィルム

ムとする。このフィルムを同時二軸延伸もしくは一軸延伸を行う。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったままガラス転移温度以上、融点以下の温度で10～30秒間熱処理を行う。得られた延伸フィルムの両面に、真空蒸着装置を用いてAlを蒸着し、電極とする。このフィルム両面の電極間に最大200MV/mの0.1Hzの正弦波電界を印加する。この時流れる電流をチャージアンプで積分した分極Dを測定、電場Eに対してプロットし、そのヒステリシス曲線からE=0の時のDの値を求め残留分極とする。

#### (2) 相対粘度

ポリアミドの1g/dl濃度の96%硫酸溶液を25℃恒温下において、キャノンフェンスケ型粘度計を使用して測定する。

#### (3) ガラス転移温度及び降温時結晶化発熱ピークの熱量

乾燥した試料をアルミニウム製非密封容器に入れ、示差走査熱量計で窒素ガス雰囲気下、昇温速度10℃/分で270℃まで昇温する。ガラス転移温度は、昇温後270℃で3分間保持した後、急冷し、昇温速度10℃/分で再昇温して測定する。その際、ベースラインに不連続的部分が現れる領域の低温側のベースラインを高温側に延長した直線と階段状変化部分の曲線の勾配が最大となるような点で引いた接線との交点の温度をガラス転移温度とした。また、降温時結晶化発熱ピークの熱量は、同様に昇温速度10℃/分で270℃まで昇温、270℃で3分間保持した後、5℃/分の降温速度で降温した際に現れる発熱ピークの面積から求める。

#### (4) メタノール溶解性

ポリマーペレットあるいは粉碎物に質量で19倍量のメタノールを加え、常圧下で30分加熱還流する。その後、25℃まで冷却し、溶解状態を目視で判断する。ポリマーのほとんどが溶解し、冷却後24時間以上溶液状態を保持した場合、メタノールに可溶であるとした。

### 【0018】

本発明のポリアミドは、強誘電性ポリマーとして、延伸フィルムを200MV/mの電界で分極処理を行った際の残留分極が30mC/m<sup>2</sup>以上である。残留分極が30mC/m<sup>2</sup>以上であると強誘電性材料としての実用的価値がある。

## 【 0 0 1 9 】

本発明のポリアミドは、25℃における1 g / d l 濃度の96%濃硫酸溶液の相対粘度が1.3～5.0である。相対粘度が上記範囲であると、強誘電性を発現し、かつ溶剤可溶性、成形性に優れる。

## 【 0 0 2 0 】

本発明のポリアミドは、示差走査熱量計で測定されるガラス転移温度が80℃以下、かつポリアミドの降温時結晶化発熱ピークの熱量が5 J / g 以下である。本発明のポリアミドは非晶部分が強誘電性に寄与する強誘電性ポリマーである。このような強誘電性ポリマーでは、ガラス転移温度が低いほど抗電界が低くなるため、ガラス転移温度が80℃以下であると容易に強誘電性を発現させることができる。また、大きな強誘電性を示すためには非晶性または低結晶性であることが必要であり、降温時結晶化発熱ピークの熱量が5 J / g 以下であると、十分大きな強誘電性を示し、また、熱処理を行った場合にも大きな強誘電性が保たれる。

## 【 0 0 2 1 】

本発明のポリアミドはメタノールに可溶である。さらに本発明のポリアミドはエタノール、2-プロパノールなどに対しても可溶であり、溶液を使用した製膜等の加工が容易である。

## 【 0 0 2 2 】

本発明のポリアミドを製造する方法に特に制限はなく、従来公知の方法を適用することができる。

## 【 0 0 2 3 】

製造方法によっては、原料として、ジカルボン酸成分には、ジカルボン酸の他にジカルボン酸エステル、ジカルボン酸塩化物、活性アシル誘導体、ジニトリルなどのジカルボン酸誘導体を用いることもできる。また、ジアミン成分には、ジアミンの他にN-アセチルジアミン、ジイソシアナート、N-シリル化ジアミンなどのジアミン誘導体を用いることもできる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明のポリアミドの製造方法の例を以下に示す。

2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを50モル%以上含むジアミン成分、ジアミン成分とほぼ等モルのアゼライン酸を50モル%以上含むジカルボン酸成分および水とを、オートクレーブ中にてアミド化反応が起こる温度まで昇温し、水蒸気加圧下に所定時間保持し、アミド化反応を進行せしめる。次いで排気バルブを開いて水蒸気を放出して常圧まで戻しつつ内温をポリアミドの融点以上に昇温する。所定時間保持した後、ポリアミドを取り出す。ジアミン成分および脂肪族ジカルボン酸成分を各々単独に加える替わりにナイロン塩の形で加えても良い。さらに分子量を上げる必要があれば、熔融重合で得られたポリアミドに固相重合を施し分子量を大きくすることもできる。

#### 【0025】

本発明のポリアミドには、各種の添加剤、たとえば重合触媒、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤などを重合反応の前後に添加しても良い。

#### 【0026】

本発明のポリアミドは、強誘電性ポリマーとして、センサー、アクチュエーター、メモリ、光制御デバイス、制振材料、吸音材料などの用途に有用である。また、本発明のポリアミドは、繊維、シート、フィルム、射出成形材料、塗料、接着剤などとしても有用である。用途に応じてガラス繊維、カーボン繊維、タルク、マイカ、カーボンなどの無機充填材や他のポリマーなどを添加して使用することもできる。

#### 【0027】

##### 【実施例】

以下に実施例を示すが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。物性の測定等は以下の方法によった。

##### (1) 残留分極

ポリマーを単軸押出機（スクリュー径20mm、L/D：25、スクリュー形式：フルフライト）を用い、Tダイ法により、シリンダー温度190～200℃、Tダイ温度195℃、スクリュー回転数70rpmの条件下で、厚さ約200μmのシートを得た。このシートを東洋精機製作所製の二軸延伸機を用いて、60℃で20秒間予備加熱した後、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ3.5倍の条

件で、縦、横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったまま 1 0 0 ℃ の雰囲気中で 1 0 秒間熱処理を行った。得られた厚さ 1 0 ~ 2 0  $\mu$  m の延伸フィルムの両面に、日本電子製 J E E - 4 0 0 型真空蒸着装置を用いて、5 mm  $\times$  8 mm の A l を蒸着し、電極とした。このフィルム両面の電極間に最大 2 0 0 M V / m の 0 . 1 H z の正弦波電界を印加した。この時、分極 D を電場 E に対してプロットしたヒステリシス曲線から残留分極を求めた。

#### 【 0 0 2 8 】

##### ( 2 ) 相対粘度

ポリアミドの相対粘度 ( $\eta_r$ ) は、1 g / d l 濃度の 9 6 % 硫酸溶液を 2 5 ℃ 恒温下において、キャノンフェンスケ型粘度計を使用して測定した。

##### ( 3 ) 融点、ガラス転移温度、及び降温時結晶化発熱ピークの熱量

ポリマーの融点 ( $T_m$ ) は島津製作所製 D S C / T A - 5 0 W S 型示差走査熱量計を使用し、結晶化させ、乾燥させた試料約 1 0 m g をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス ( 3 0 m l / 分 ) 気流中、昇温速度 1 0 ℃ / 分で測定した。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、上記  $T_m$  を測定後 2 7 0 ℃ で 3 分間保持した後、急冷し、昇温速度 1 0 ℃ / 分で再昇温して測定した。また、降温時結晶化発熱ピークの熱量 (以下「 $\Delta H_c$ 」という) は、昇温速度 1 0 ℃ / 分で 2 7 0 ℃ まで昇温、2 7 0 ℃ で 3 分間保持した後、5 ℃ / 分の降温速度で降温した際に現れる発熱ピークの面積から求めた。

##### ( 4 ) 溶解性

溶剤として、メタノール、エタノール、2 - プロパノールに対する溶解性を測定した。ポリマーペレットあるいは粉碎物 0 . 5 g と溶剤 9 . 5 g を冷却管を付けた 5 0 m l 三角フラスコに加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら溶剤の沸点で 3 0 分加熱還流した。その後、2 5 ℃ まで冷却し、溶解状態を目視で判断し、以下の基準で評価した。

○：溶解し、冷却後 2 4 時間以上溶液状態を保持

△：一度溶解するが冷却後 1 時間以内に析出

×：溶解しない

#### 【 0 0 2 9 】

(実施例 1) 攪拌機、分縮器、温度計および窒素ガス導入管を備えた内容積 5 リットルの反応缶に、ジアミンとして 2-メチルー 1, 5-ペンタンジアミン (デュポン社製) 726.4 g (6.25 mol) と、同モルのジカルボン酸としてアゼライン酸 (東京化成工業(株)製、純度 99 mol % 以上) 1176.5 g、および蒸留水 480 g を入れ、十分窒素置換した。反応缶を密閉状態にした後、内温を 215 ~ 220 °C、内圧を 1.9 MPa まで昇温、昇圧し、内圧 1.9 MPa を保持したまま 70 分間反応缶内の水蒸気を排出した。その後 110 分を要して内温を 235 °C まで昇温し、同時に内圧を 0.1 MPa まで落圧した。その後反応系内圧を 80 kPa まで 10 分間で連続的に減圧し、その後、反応温度を 260 °C まで連続的に昇温させ 80 分間、反応を継続した。得られたポリアミドの物性を表 1 に示す。

#### 【0030】

(実施例 2) ジカルボン酸としてコグニス社製 EMEROX 1144 (ジカルボン酸 99.97%、アゼライン酸 93.3 mol %) を使用した以外は実施例 1 と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表 1 に示す。

#### 【0031】

(実施例 3) ジカルボン酸としてコグニス社製 EMEROX 1144 (ジカルボン酸 99.97%、アゼライン酸 93.3 mol %) / イソフタル酸 (モル比: 80 / 20) 混合物を使用した以外は実施例 1 と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表 1 に示す。

#### 【0032】

(実施例 4) ジアミン成分として 2-メチルー 1, 5-ペンタンジアミン / メタキシリレンジアミン (モル比 80 / 20) 混合物を使用した以外は実施例 2 と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表 1 に示す。

#### 【0033】

(実施例 5) ジカルボン酸としてコグニス社製 EMEROX 1144 (ジカルボン酸 99.97%、アゼライン酸 93.3 mol %) / イソフタル酸 (モル比: 80 / 20) 混合物を使用し、ジアミン成分として 2-メチルー 1, 5-ペ



ンタンジアミン／1，3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（モル比70／30）混合物を使用した以外は実施例1と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表2に示す。

#### 【0034】

（比較例1）ジカルボン酸としてセバシン酸を使用した以外は実施例1と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表2に示す。

#### 【0035】

（比較例2）ジアミン成分として1，6-ジアミノヘキサンを使用した以外は実施例2と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表2に示す。

#### 【0036】

（比較例3）ナイロン11（アトフィナ社製 商品名：リルサンB）を用いて同様に測定した物性を表2に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、以下の方法で作製した。単軸押出機（スクリュー径20mm、L/D：25、スクリュー形式：フルフライト）を用い、Tダイ法により、シリンダー温度250～265℃、Tダイ温度260℃、スクリュー回転数50rpmの条件下で、厚さ約50μmのシートを得た。このシートを東洋精機製作所製の二軸延伸機を用いて、90℃で数秒間予備加熱した後、延伸倍率が3.5倍の条件で、押出し方向に一軸延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったまま180℃の雰囲気中で10秒間熱処理を行った。得られた厚さ15～20μmの延伸フィルムを用いた。

#### 【0037】

（比較例4）ポリメタキシリレンアジパミド（三菱瓦斯化学株式会社製 商品名：MXナイロン）を用いて同様に測定し物性を表3に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、以下の方法で作製した。まず、まず比較例3と同様な方法で厚さ約50μmのシートを得た。次にこのシートを東洋精機製作所製の二軸延伸機を用いて、95℃で数秒間予備加熱した後、延伸倍率が4.0倍の条件で、押出し方向に一軸延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったまま200℃の雰囲気中で10秒間熱処理を行った。得られた厚さ15～2



0  $\mu$  m の延伸フィルムを用いた。

### 【 0 0 3 8 】

(比較例 5) ポリヘキサメチレンイソフタラミドにテレフタラミドを 3 0 m o 1 % 共重合した樹脂 (デュポン社製 商品名：シーラー P A 3 4 2 6) を用いて同様に測定し物性を表 3 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、以下の方法で作製した。まず比較例 3 と同様な方法で厚さ約 5 0  $\mu$  m のシートを得た。次にこのシートを東洋精機製作所製の二軸延伸機を用いて、1 4 0 °C で数秒間予備加熱した後、延伸倍率が 3 . 0 倍の条件で、押出し方向に一軸延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったまま 1 8 0 °C の雰囲気中で 1 0 秒間熱処理を行った。得られた厚さ 1 5 ~ 2 0  $\mu$  m の延伸フィルムを用いた。

### 【 0 0 3 9 】

(表 1)

実施例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
残留分極 (m C / m 2)	6 0	5 8	6 0	5 5
$\eta$ r	2 . 5	2 . 3	2 . 1	1 . 9
T m (°C)	1 2 2	1 1 9	1 1 6	—
T g (°C)	4 2	4 2	4 5	4 4
$\Delta$ H c (J / g)	0	0	0	0
溶解性				
メタノール	○	○	○	○
エタノール	○	○	○	○
2 - プロパノール	○	○	○	○

### 【 0 0 4 0 】

(表 2)

実施例番号	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
-------	-------	-------	-------	-------

残留分極 (mC/m <sup>2</sup> )	50	27	15	28
$\eta_r$	1.8	2.1	2.2	2.3
T <sub>m</sub> (°C)	—	143, 164	211	188
T <sub>g</sub> (°C)	47	39	37	43
$\Delta H_c$ (J/g)	0	0	48	38
溶解性				
メタノール	○	△	×	×
エタノール	○	△	×	×
2-プロパノール	○	×	×	×

## 【0041】

(表3)

実施例番号	比較例 4	比較例 5
-------	-------	-------

残留分極 (mC/m <sup>2</sup> )	21	32
$\eta_r$	2.5	1.9
T <sub>m</sub> (°C)	240	—
T <sub>g</sub> (°C)	85	125
$\Delta H_c$ (J/g)	46	0
溶解性		
メタノール	×	×
エタノール	×	×
2-プロパノール	×	×

## 【0042】

## 【発明の効果】

本発明のポリアミドは、大きな強誘電性を有し、かつ汎用溶剤への可溶性に優

れ、センサー、アクチュエーター、メモリ、光制御デバイス、制振材料、吸音材料などの用途に有用な素材として用いることができ、本発明の工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強誘電性を有し、汎用溶剤に可溶性の新規なポリアミドを提供する。

【解決手段】 2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを50モル%以上含むジアミン成分とアゼライン酸を50モル%以上含むジカルボン酸成分を重縮合して得られるポリアミドであって、かつ特定範囲の残留分極、溶液粘度、ガラス転移温度、降温時結晶化発熱ピークの熱量、溶解性を規定することで目的の性能が得られた。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 5 2 3 6
受付番号	5 0 2 0 1 5 1 5 8 8 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月 8日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 9 5 2 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

2 . 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社